

A6  
D2**ACIDIC DETERGENT FOR CHEMICAL CONVERSION COATING AND TREATING METHOD THEREFOR****Publication number:** JP2002332581 (A)**Publication date:** 2002-11-22**Inventor(s):** INBE TOSHIO; MATSUKAWA MASAHIKO; YAMAZOE KATSUYOSHI**Applicant(s):** NIPPON PAINT CO LTD**Classification:**

**- international:** F28F13/18; C11D7/08; C11D7/10; C11D7/26; C11D7/60; C11D17/00; C11D17/08; C23C22/07; C23C22/30; C23C22/36; C23C22/78; C23G1/12; F28F19/02; F28F13/00; C11D7/02; C11D7/22; C11D7/60; C11D17/00; C11D17/08; C23C22/05; C23C22/78; C23G1/02; F28F19/00; (IPC1-7): C23G1/12; C11D7/08; C11D7/10; C11D7/26; C11D7/60; C11D17/00; C11D17/08; C23C22/07; C23C22/30; C23C22/36; C23C22/78; F28F13/18; F28F19/02

**- European:** C23G1/12B

**Application number:** JP20010136204 20010507**Priority number(s):** JP20010136204 20010507**Abstract of JP 2002332581 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an acidic detergent for a chemical conversion coating by which segregated matter caused by a brazing filler metal present on the surfaces of a fin and a tube in a heat exchanger made of aluminum can be removed and cleaned, and a satisfactory chemical conversion coating can be formed, a treatment method using the same acidic detergent, and an aluminum material or an aluminum alloy material formed by the same treatment method. **SOLUTION:** The acidic detergent having pH of  $\leq 2$  contains; (a) at least one kind selected from the group consisting of the salt of metals selected from Fe, Ni, Co, Mo and Ce, and the acid salt of the metals in 0.01 to 5 mass% of the above acidic detergent; (b) inorganic acid; and (c) at least one kind selected from the group consisting of organic acid and organic acid salt having a carboxyl group in 0.01 to 5 mass% of the above acidic detergent.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-332581

(P2002-332581A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
C 2 3 G	1/12	C 2 3 G	1/12	4 H 0 0 3
C 1 1 D	7/08	C 1 1 D	7/08	4 K 0 2 6
	7/10		7/10	4 K 0 5 3
	7/26		7/26	
	7/60		7/60	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2001-136204(P2001-136204)

(22) 出願日 平成13年5月7日 (2001. 5. 7)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 印部 俊雄

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社内

(72) 発明者 松川 真彦

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化成皮膜用酸性洗浄剤及び処理方法

(57) 【要約】

【課題】 アルミニウム製熱交換器のフィンやチューブ表面に存在するろう材を原因とする偏析物を除去して清浄化し、良好な化成皮膜を形成することのできる化成皮膜用酸性洗浄剤、上記酸性洗浄剤を用いる処理方法及び上記処理方法によって形成されたアルミニウム材若しくはアルミニウム合金材を提供する。

【解決手段】 pH2以下の酸性洗浄剤であって、上記酸性洗浄剤は、(a) Fe、Ni、Co、Mo及びCeから選ばれる金属の塩並びに金属酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を上記酸性洗浄剤の0.01～5質量%、(b) 無機酸、並びに、(c) カルボキシル基を有する有機酸及び有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を上記酸性洗浄剤の0.01～5質量%含有することを特徴とする酸性洗浄剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 pH2以下の酸性洗浄剤であって、前記酸性洗浄剤は、(a) Fe、Ni、Co、Mo及びCeから選ばれる金属の塩並びに金属酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を前記酸性洗浄剤の0.01～5質量%、(b) 無機酸、並びに、(c) カルボキシル基を有する有機酸及び有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を前記酸性洗浄剤の0.01～5質量%含有することを特徴とする酸性洗浄剤。

【請求項2】 アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材を、請求項1記載の酸性洗浄剤を用いて10～70℃で5秒間～5分間処理する工程を含むことを特徴とする処理方法。

【請求項3】 アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材は、更にその後、化成処理剤を用いて10～70℃で5秒間～5分間処理されるものである請求項2記載の処理方法。

【請求項4】 化成処理剤は、Zr及び／又はTiを前記化成処理剤の0.001～1質量%並びにフッ化物を含有するものである請求項3記載の処理方法。

【請求項5】 化成処理剤は、更に、リン化合物を前記化成処理剤の0.001～1質量%含有するものである請求項3又は4記載の処理方法。

【請求項6】 化成処理剤は、更に、3価クロムイオン又はその塩を前記化成処理剤の0.1～1000ppm含有するものである請求項4又は5記載の処理方法。

【請求項7】 化成処理剤は、更に、Ce、Zn、W、V、Al、Mo及びMnから選ばれる金属の塩、金属酸塩並びに有機金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するものである請求項4、5又は6記載の処理方法。

【請求項8】 化成処理剤は、更に、防錆剤及び／又は防錆樹脂を含有するものである請求項4、5、6又は7記載の処理方法。

【請求項9】 化成処理剤は、更に、酸化剤を含有するものである請求項4、5、6、7又は8記載の処理方法。

【請求項10】 アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材は、更にその後、親水性皮膜が形成されるものである請求項3、4、5、6、7、8又は9記載の処理方法。

【請求項11】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載の処理方法により処理されたことを特徴とするアルミニウム材又はアルミニウム合金材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱交換器のフィンやチューブ等の複雑な構造物を清浄化し、良好な化成皮膜を形成することのできる化成皮膜用酸性洗浄剤、上記酸性洗浄剤を用いる処理方法及び上記処理方法によって

処理されたアルミニウム材又はアルミニウム合金材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カーエバポレータ、ルームコンディショナー等の熱交換器部分は、熱交換を行うためのアルミニウムフィンが狭い間隔で保持され、更に、これらのフィンに冷媒を供給するためのアルミニウムチューブが入り組んで配置された複雑な構造となっている。熱交換器等の表面処理工程のうち、化成処理前に行う金属表面の脱脂処理として、従来は6価クロムを含むクロメート化成処理法が施されてきた。

【0003】特開平11-131254号公報では、6価クロム含有廃水の発生をなくし、親水性、耐食性、防臭性を持続することを目的として、化学エッチング処理を硫酸、フッ化水素酸、硝酸及びリン酸から選ばれた少なくとも1種を含む酸性水溶液によって行い、ここで洗浄効率の低下を防止するべく、溶出するアルミニウムイオンを捕捉する蓚酸、クエン酸、グルコン酸等のキレート剤を含有させる方法が開示されている。しかしながら、この技術では、アルミニウムフィン等の洗浄が充分でなく、その後の化成処理及び親水化処理を行ったカーエバポレータは、長時間の塩水噴霧試験で白錆が発生しやすいという問題があった。

【0004】特開平7-173655号公報では、pH2以下となる量の無機酸、酸化型金属イオン及びキレート分散剤を含有するアルミニウム系金属の酸性洗浄水溶液が開示されており、上記キレート分散剤としてはホスホン酸化合物が例示されている。この技術は、有害なフッ素及びクロムイオンを含有せず、スラッジの発生を防止することを目的とするものである。

【0005】一方、チューブやフィンの組み立てはろう付けが採用されることが多い。ろう付けに使用されるろう材としてはアルミニウム－けい素合金、アルミニウム－けい素－マグネシウム合金等があり、これらはブレージング材と呼ばれることもある。上記ろう材が原因でアルミニウム－シリコン合金等の偏析物が発生するが、この偏析物は、化成処理剤で処理してもその表面に良好な化成皮膜を形成することは困難である。従って、アルミニウム材上に強固な化成皮膜を形成するには、このような偏析物を除去する必要がある。このとき、アルミニウムの酸化物層が形成されたり、ろう材であるアルミニウム－シリコン合金等の偏析物が金属表面に付着してしまう。

【0006】従来の酸やアルカリ又は界面活性剤による洗浄では酸化物の除去は可能であるものの、上記偏析物を十分に除去することが困難であった。残留した偏析物上には化成皮膜が形成されにくいため、耐食性が不足し、フィンやチューブにアルミニウム酸化物である白錆が発生して熱交換器の劣化の原因となっていた。白錆は水を吸い、この水分中に留まって繁殖したカビが送風フ

アンによって建物内や自動車内に撒き散らされ、悪臭の原因となっていた。

【0007】本発明者らは、ろう材を原因とする偏析物を除去して清浄化し、良好な化成皮膜が形成されることを目的とし、特願平11-341893号として、Fe、Ni、Co、Mo及びCeから選ばれる金属塩及び／又は金属酸塩を少なくとも1種と、硝酸及び／又は硫酸とを含有する酸性水溶液であることを特徴とする熱交換器の化成皮膜用酸性洗浄剤を出願している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】アルミニウム製熱交換器の耐食性は、このアルミニウムフィンやチューブに対して、化成皮膜を強固にかつ均一に形成することができれば大幅に改善され得る。そのためには、化成処理の前処理段階でアルミニウム表面の偏析物を除去して十分に清浄化する必要がある。

【0009】従って、本発明の目的は、アルミニウム製熱交換器のフィンやチューブ表面に存在するろう材を原因とする偏析物を除去して清浄化し、良好な化成皮膜を形成することのできる化成皮膜用酸性洗浄剤、上記酸性洗浄剤を用いる処理方法及び上記処理方法によって形成されたアルミニウム材若しくはアルミニウム合金材を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、pH2以下の酸性洗浄剤であって、上記酸性洗浄剤は、(a) Fe、Ni、Co、Mo及びCeから選ばれる金属の塩並びに金属酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を上記酸性洗浄剤の0.01～5質量%、(b) 無機酸、並びに、(c) カルボキシル基を有する有機酸及び有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を上記酸性洗浄剤の0.01～5質量%含有することを特徴とする酸性洗浄剤である。

【0011】本発明は、また、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材を、上記酸性洗浄剤を用いて10～70℃で5秒間～5分間処理する工程を含むことを特徴とする処理方法である。上記処理方法は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材が、更にその後、化成処理剤を用いて10～70℃で5秒間～5分間処理されるものであることが好ましい。

【0012】上記化成処理剤は、Zr及び／又はTiを上記化成処理剤の0.001～1質量%並びにフッ化物を含有するものであることが好ましい。上記化成処理剤は、更に、リン化合物を上記化成処理剤の0.001～1質量%含有するものであってもよく、3価クロムイオン又はその塩を上記化成処理剤の0.1～1000ppm含有するものであってもよく、Ce、Zn、W、V、Al、Mo及びMnから選ばれる金属の塩、金属酸塩並びに有機金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するものであってもよく、防錆剤及び／又は防錆

樹脂を含有するものであってもよく、酸化剤を含有するものであってもよい。上記処理方法は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材が、更にその後、親水性皮膜が形成されるものであることが好ましい。本発明は、更に、上記処理方法により処理されたことを特徴とするアルミニウム材又はアルミニウム合金材である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明の酸性洗浄剤は、(a) Fe、Ni、Co、Mo及びCeから選ばれる金属の塩並びに金属酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種、(b) 無機酸、並びに、(c) カルボキシル基を含有する有機酸及び有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有し、pH2以下である。pH2を超えると、被処理物としての基材の表面のエッチング速度が極端に低下するので、基材上の偏析物を十分に除去して清浄化し、良好な化成皮膜を形成することが困難となる。好ましくは、pH1.0以下である。本発明の酸性洗浄剤のpHは、主として上記無機酸(b)の添加量によって調整することができる。

【0014】本発明の酸性洗浄剤は、(a) Fe、Ni、Co、Mo及びCeから選ばれる金属の塩並びに金属酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する。本発明の酸性洗浄剤は、上記金属塩及び／又は金属酸塩(a)を含有することにより、これらの金属の酸化力を利用して基材のエッチングを促進することができる。

【0015】上記金属塩としては特に限定されず、例えば、無機酸塩、金属ハロゲン化物等が挙げられる。上記無機酸塩としては特に限定されず、例えば、硫酸鉄(硫酸第一鉄及び硫酸第二鉄のどちらも含む。以下同様)、硫酸鉄アンモニウム、硫酸鉄カリウム、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸コバルトアンモニウム、硫酸セリウム、硫酸セリウムアンモニウム等の硫酸塩；硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸セリウム等の硝酸塩；酢酸鉄、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸セリウム等の酢酸塩等が挙げられる。上記金属ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば、塩化鉄、塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化モリブデン、塩化セリウム等の金属塩化物等が挙げられる。上記金属酸塩としてはFe、Ni、Co、Mo及びCeから選ばれる金属を含有する酸の塩であれば特に限定されず、例えば、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸ナトリウム等のオキソ酸塩等が挙げられる。上記金属塩及び／又は金属酸塩(a)としては、鉄塩、セリウム塩が好ましく、硫酸鉄、硫酸セリウムがより好ましい。

【0016】上記金属塩及び／又は金属酸塩(a)は、本発明の酸性洗浄剤の0.01～5質量%である。0.01質量%未満であると、偏析物を酸洗する効果が十分に発揮されないことがあり、5質量%を超えると、酸洗後の水洗工程に負荷がかかることがあるので経済的な

い。好ましくは、0.1～3質量%である。

【0017】本発明の酸性洗浄剤は、更に、(b)無機酸を含有する。本発明の酸性洗浄剤は、上記無機酸

(b)を含有することにより、液性をpH2以下に調整され、基材表面の高い清浄化に寄与することができる。上記無機酸(b)として高酸化力を有する硝酸、硫酸や混酸等の無機酸を用いる場合には、更に、エッチング反応により還元された上記(a)の金属を再度高酸化状態にし、洗浄力の劣化(処理浴の老化)を抑制することができるので、従来のように過酸化水素等の酸化剤を上記金属の酸化のために添加する必要がない。

【0018】上記無機酸(b)としては本発明の酸性洗浄剤をpH2以下にすることができるものであれば特に限定されず、例えば、硝酸、硫酸、リン酸、塩酸、フッ酸等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を併用することができ、洗浄力を高める点から、2種類以上を併用することが好ましい。上記無機酸(b)としては、洗浄力を高める点から、硝酸を用いることが好ましく、硝酸は硫酸又はリン酸との混酸として用いることがより好ましい。

【0019】上記無機酸(b)の量としては、本発明の酸性洗浄剤のpHが2以下となる量を用いればよいが、硫酸と他の無機酸との混酸を用いる場合は、洗浄力を一層高める点から、硫酸：他の無機酸の質量比が25：75～75：25であることが好ましい。

【0020】本発明の酸性洗浄剤は、更に、(c)カルボキシル基を有する有機酸及び有機酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する。本発明の酸性洗浄剤は、上記有機酸及び／又は有機酸塩(c)を含有することにより、清浄力が高まり、偏析物を容易に除去することができる。上記有機酸及び／又は有機酸塩(c)が作用する機構としては、明確ではないが、アルミニウムイオン等のエッチング反応により基材から溶出した金属イオンをキレート剤として捕捉するものと推測され、これによりエッチングを促進するものと考えられる。

【0021】上記有機酸としてはカルボキシル基を少なくとも1個有するものであれば特に限定されず、直鎖状又は分枝状であってもよいし、飽和結合又は不飽和結合を有してもよく、また、水酸基等の他の官能基を有してもよい。上記有機酸は、分子中炭素原子数として2～30が好ましく、2～10がより好ましい。

【0022】上記有機酸としては、例えば、グルコン酸等のモノカルボン酸；蔞酸、リンゴ酸、メチルリンゴ酸、酒石酸、フマル酸、メチルフマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、イタコン酸等のジカルボン酸；クエン酸、イソクエン酸等のトリカルボン酸；ポリアクリル酸等のその他のポリカルボン酸等が挙げられる。これらのうち、蔞酸、クエン酸、グルコン酸が好ましく、蔞酸、クエン酸がより好ましい。

【0023】上記有機酸塩としては上記有機酸の塩であれば特に限定されず、例えば上記有機酸のナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属塩；アンモニア、アミン化合物等の可溶性塩類との塩等が挙げられる。上記有機酸及び有機酸塩(c)は、1種又は2種以上を用いることができる。

【0024】上記有機酸及び有機酸塩(c)は、本発明の酸性洗浄剤の0.01～5質量%である。0.01質量%未満であると、偏析物を酸洗する効果が充分に発揮されず、5質量%を超えると、酸洗後の水洗工程に負荷がかかるので経済的でない。好ましくは、0.05～3質量%である。

【0025】本発明の酸性洗浄剤を調製する方法としては特に限定されず、例えば、上述の各成分を予め溶解して水溶液とし、これを混合してから、例えば上述の無機酸(b)等によりpHを2以下に調整する等の従来公知の方法を用いることができる。

【0026】本発明の処理方法は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材を、上記酸性洗浄剤を用いて10～70℃で5秒間～5分間処理する工程を含むことを特徴とする。上記基材としてはアルミニウム又はアルミニウム合金からなるものであれば特に限定されず、例えば、熱交換器等のチューブ、フィン、中空プレート等に成形されたものであってもよい。上記基材として、チューブやフィン等の組み立てがろう付けにより行われているものは、上記ろう付けに起因して生じる偏析物が本発明の処理方法により充分に除去されるので、本発明の処理方法の優れた洗浄効果を充分に活かすことができる。このような基材としては、例えば、カーエバポレータやルームコンディショナー等の熱交換器部分、車用フィン等が好適に用いられる。

【0027】上記酸性洗浄剤を用いて処理する酸洗方法としては特に限定されず、例えば、上記酸性洗浄剤を上記基材表面にスプレーする方法、上記酸性洗浄剤を入れた酸洗浴中へ上記基材を浸漬する方法等が挙げられる。上記処理時における上記酸性洗浄剤の液温は10～70℃、処理時間は5秒間～5分間である。液温が10℃未満又は処理時間が5秒間未満では偏析物等の除去が不充分となることがあり、70℃を超えたり5分間を超えると基材のエッチングが過剰となることがある。好ましくは、液温が40～70℃、処理時間が30秒～5分間である。上記酸性洗浄剤を用いる処理は、前処理として上記基材をアルカリ洗浄又は酸洗浄した後に、行ってもよい。上記前処理に用いられる洗浄剤としては特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、フッ化水素酸、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム及びケイ酸ナトリウム並びにこれらの酸のカリウム塩並びにリチウム塩等が挙げられる。

【0028】上記酸性洗浄剤を用いて酸洗した後の基材は、水洗した後、通常、化成処理剤を用いて10～70℃で5秒間～5分間化成処理を施される。上記化成処理剤としては特に限定されず、例えば、従来公知のものを使用することができ、例えばクロム酸クロメート、リン酸クロメート等のクロメート系化成処理剤を用いてもよいが、環境保護や安全性等の点から、Zr及び／又はTiを有するものが好ましい。上記化成処理剤は、上記Zr及び／又はTiを含有することにより、基材に防錆性を付与することができる。

【0029】上記Zr及び／又はTiは、化合物や塩を形成するものであってよい。上記Zr及び／又はTiを含有する化成処理剤としては、例えば、ジルコニウム塩、チタニウム塩及びこれらのフッ化物等を含むジルコニウム系、チタニウム系、リン酸ジルコニウム系並びにリン酸チタニウム系等の各種化成処理剤が挙げられる。上記ジルコニウム塩としては特に限定されず、例えばジルコニウムフッ化水素酸及びフルオロジルコニウム酸のリチウム、ナトリウム、カリウム並びにアンモニウム塩；硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、酢酸ジルコニウム、ジルコニアゾル、フッ化ジルコニウム等が挙げられる。上記チタン塩としては特に限定されず、例えばチタンフッ化水素酸及びフルオロチタン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩並びにアンモニウム塩；硫酸チタン、硝酸チタン、硫酸チタニル、硝酸チタニル、チタニアゾル、フッ化チタン等が挙げられる。上記Zr及び／又はTiは、上記化成処理剤の0.001～1質量%であることが好ましい。0.001質量%未満であると、防錆性に劣るおそれがあり、1質量%を超えると、経済的に不利となる場合がある。好ましくは、0.002～0.1質量%である。上記Zr及び／又はTiの含有量は、上記Zr及び／又はTiが化合物や塩を形成するものである場合には、これら化合物や塩中のZr及び／又はTiの量である。

【0030】上記化成処理剤は、更に、フッ化物を含有するものである。上記フッ化物としては特に限定されず、例えば、フッ化水素酸、フッ化水素アンモニウム、ジルコニウムフッ化水素酸、チタンフッ化水素酸等のフッ化水素酸及びその塩；フッ化ナトリウム、フッ化ジルコニウム、フッ化チタン等の金属フッ化物；フッ化アンモニウム等が挙げられる。上記フッ化物に由来するフッ素イオンは、上記化成処理剤の0.001～3質量%であることが好ましい。上記フッ素イオン濃度の好ましい範囲は、上述のアルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材のエッチングに必要な遊離フッ素イオン濃度をコントロールする点から、上記化成処理剤中のアルミニウムイオン濃度に応じて変動する。

【0031】上記化成処理剤は、上記Zr及び／又はTi並びに上記フッ化物と併用して、リン化合物を含有す

るものであってもよい。上記リン化合物としては特に限定されず、例えば、リン酸、亜リン酸（ホスホン酸）、次亜リン酸（ホンフィン酸）、フィチン酸、エチルホスホン酸及び縮合リン酸並びにこれらの塩；各種ホスホニウムイオン及びこれらの塩等が挙げられる。上記縮合リン酸としては特に限定されず、例えば、メタリン酸；ピロリン酸、トリポリリン酸等のポリリン酸等が挙げられる。上記リン化合物は、上記化成処理剤の0.001～1質量%であることが好ましい。0.001質量%未満であると、防錆性に劣るおそれがあり、1質量%を超えると、経済的に不利となる場合がある。好ましくは、0.002～0.1質量%である。

【0032】上記化成処理剤は、上記Zr及び／又はTi、上記フッ化物並びに所望により含有される上記リン化合物と併用して、他の成分を含有するものであってもよい。上記化成処理剤に含有させ得る他の成分としては特に限定されず、例えば、3価のクロムイオン又はその塩であってもよい。上記化成処理剤は、上記3価クロムを含有することにより、防錆力を向上することができる。上記化成処理剤は、3価クロムを有する化合物イオン又はその塩を含有してもよい。上記3価クロムイオン又は3価クロムを有する化合物イオンは、水溶液中で解離して、3価クロムイオン又は3価クロムの錯イオン、酸化物イオン若しくは水酸化物イオン等の3価クロム化合物イオンを与える化合物であって、硫酸、硝酸、リン酸、フッ酸、酢酸、蟻酸等の無機酸塩、有機酸塩等によって供給される。

【0033】上記3価クロムのイオン若しくは3価クロムを有する化合物イオン又はこれらの塩は、上記化成処理剤の0.1～1000ppmであることが好ましい。0.1ppm未満であると、3価クロムを上記化成処理剤に含有させることによる防錆性が不充分となることがあり、1000ppmを超えると、経済的に不利となることがある。

【0034】上記化成処理剤に含有させ得る他の成分としては、Ce、Zn、W、V、Al、Mo及びMnから選ばれる金属の塩、金属酸塩並びに有機金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。上記金属の塩、金属酸塩及び有機金属塩は、上記金属の錯化合物であってもよく、上記化成処理剤の水溶液中で上記金属の金属イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、錯イオン等のイオンを与える金属化合物である。上記化成処理剤としては、例えば、マンガン酸、過マンガン酸、バナジン酸、タングステン酸、モリブデン酸等の塩等が用いられる。

【0035】上記化成処理剤に含有させ得る他の成分としては、防錆剤及び／又は防錆樹脂であってもよい。上記防錆剤及び防錆樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリアルキルシロキサン等のシラン化合物；アルキルリン酸エステル、リン酸アルカノールアミン等のリン

化合物；ジメルカプトチアジアゾール、トリメルカプトトリアジン、ジブチルアミノジメルカプトトリアジン、チオ尿素等のイオウ化合物；イミダゾール、ヒドラジン、アミン、ヒドラジド等の窒素化合物；これらの化合物のオニウム塩；タンニン酸、フェノール樹脂等の他の芳香族性化合物等が挙げられる。

【0036】上記化成処理剤に含有させ得る他の成分としては、酸化剤であってもよい。上記酸化剤は、皮膜形成促進剤として用いられ、例えば、亜硝酸ナトリウム、過酸化水素、ホウ酸、ホウフッ酸、臭化水素酸及び金属酸並びにこれらの塩等が挙げられる。上記化成処理剤に含有させ得る他の成分としては、例えば、グルコン酸、クエン酸、シュウ酸等の有機酸；キレート剤等を含んでもよい。上記化成処理剤に含有させ得る他の成分は、1種又は2種以上を用いることができる。

【0037】上記化成処理剤を調製する方法としては特に限定されず、例えば、上述の各成分を予め溶解して水溶液とし、これを混合する等の従来公知の方法を用いることができる。

【0038】上記化成処理剤を用いて、酸洗処理を施した基材を化成処理する方法としては特に限定されず、例えば、上記化成処理剤を上記基材表面にスプレーする方法、上記化成処理剤を入れた処理浴中へ上記基材を浸漬する方法等が挙げられる。上記処理時における上記化成処理剤の液温は10～70℃、処理時間は5秒間～5分間である。液温が10℃未満又は処理時間が5秒間未満では防錆性の付与が不十分となることがあり、70℃を超えたり5分間を超えると経済的に不利となる。好ましくは、液温が30～70℃、処理時間が10秒～5分間である。

【0039】上記化成処理の後、後処理を行ってもよい。上記後処理としては、例えば、本発明の化成処理剤に含み得る成分であって、上記Zr及び/若しくはTi又は上記3価クロムイオン若しくはその塩以外の成分の一部を、上記化成処理剤に配合することなく上記化成処理の後に単独又は2種以上を組み合わせ用いること等が挙げられる。上記後処理としては、例えば上述のインヒビター、シランカップリング剤、酸化剤等を用いることができる。

【0040】上記化成処理により化成皮膜が形成される。上記化成処理は、アルミニウム等の基材表面にKF及びAlF<sub>3</sub>をベースとしたKAlF<sub>4</sub>とK<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub>との混合物であるノコロックフラックスが付着したろう付けエバポレータにも好適に用いることができる。

【0041】上記化成処理の後、再度水洗を行ってから、通常、親水性皮膜を形成した後乾燥する。上記親水性皮膜の形成により、熱交換器等の複雑な構造を有する基材であっても、凝縮水の滞留が防止される結果、埃や汚れの付着、不快臭の発生等を防止することができる。上記親水性皮膜を形成する親水性塗料の例としては特に

限定されず、例えば、カルボキシメチルセルロース並びにそのナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキサイド等の親水性ポリマー又は親水性モノマーを主成分とするものを挙げることであり、また、親水性皮膜の性能を上げるためにジルコニウム化合物等の添加物を使用することが好ましい。

【0042】本発明の酸性洗浄剤は、上述のように、特定金属の金属塩及び/又は金属酸塩(a)並びに無機酸(b)を含有し、更に、カルボキシル基を有する有機酸及び/又は有機酸塩(c)を含有し、pH2以下であるので、アルミニウム又はアルミニウム合金等からなる基材は、その表面上に偏析物が生じている場合においても上記偏析物は十分に除去され、高度に清浄化される。このように高度な清浄力は、例えばカーエバポレータ等の熱交換器におけるような、薄いフィンやチューブが狭い間隔で保持された複雑な構造を有する場合においても十分に発揮される。このように高度に清浄化された基材上には、化成皮膜が強固に形成され、所望によりこの上に更に親水性皮膜が十分に密着して形成される結果、処理された基材は、耐食性が高く、長時間使用しても白錆を殆ど発生させない。従って、本発明の酸性洗浄剤、上記酸性洗浄剤を用いる本発明の処理方法及び上記処理方法により処理されたアルミニウム材又はアルミウム合金材は、良好な化成皮膜を形成することができ、特に熱交換器に好適に用いられる。

【0043】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0044】実施例1～9、比較例1～4

表1に示すように、金属塩として硫酸第二鉄又は硫酸第二セリウム、無機酸として硝酸、硫酸やリン酸、有機酸としてクエン酸、蔞酸又はグルコン酸をそれぞれ水に溶解して表1に示す濃度(質量%)になるようにし、pH1以下に調整して酸性洗浄液を得た。次に、この酸性洗浄液を65℃に温めた浴中に、カーエバポレータを表1に示すように1～4分間浸漬し、引き上げた後に水道水で十分に洗浄した。更に、このカーエバポレータをジルコニウム系化成処理剤(化成処理剤中Zrは0.02質量%、日本ペイント社製)を65℃に温めた浴中に同じく1分間浸漬し、その後水道水で十分に洗浄した。次に、このカーエバポレータをポリビニルアルコール系親水性塗料(「サーファルコート860R」、日本ペイント社製)に浸漬した後、到達温度180℃で5分間加熱乾燥して親水性皮膜を被覆したカーエバポレータを完成した。

【0045】上記カーエバポレータの耐食性に関する評価を、JIS Z 2371に基づく5%塩水噴霧試験

(SST、240時間)で行い、カーエバポレータ外面の白錆発生割合を目視で概算して白錆発生率(%)を調べるにより行った。結果を表1に示す。

\*【0046】

【表1】

\*

	酸性洗浄剤の組成[酸性洗浄剤中濃度(質量%)]			酸洗処理条件		耐食性 SST240時間
	金属塩	無機酸	有機酸	温度	時間	
実施例1	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	クエン酸(1)	65℃	2分	5%
実施例2	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	樟酸(1)	65℃	2分	5%
実施例3	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	グルコン酸(1)	65℃	2分	5%
実施例4	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	クエン酸(0.1)	65℃	2分	5%
実施例5	硫酸第二鉄(1)	硝酸(10)	クエン酸(1)	65℃	2分	5%
実施例6	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)リン酸(5)	クエン酸(1)	65℃	2分	5%
実施例7	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	クエン酸(1)	65℃	2分	5%
実施例8	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	クエン酸(1)	65℃	1分	10%
実施例9	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	クエン酸(1)	55℃	4分	5%
比較例1	なし	硝酸(5)硫酸(5)	クエン酸(1)	65℃	2分	30%
比較例2	硫酸第二鉄(1)	なし	クエン酸(1)	65℃	2分	50%
比較例3	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	なし	65℃	2分	15%
比較例4	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	クエン酸(0.001)	65℃	2分	15%

【0047】表1の結果から明らかなように、金属塩、無機酸又は有機酸の何れかを含まない酸性洗浄剤を用いた比較例1～3、及び、有機酸含有量が本発明の範囲内でない酸性洗浄剤を用いた比較例4では、何れも耐食性に劣っていたが、金属塩、無機酸及び有機酸を本発明の範囲内の濃度で含有する酸性洗浄剤を用いた実施例1～9では、耐食性に優れ、更に2分間以上酸洗処理を行うと耐食性は一層向上した。

【0048】実施例10～13、比較例5～8

酸性洗浄剤として、実施例10～13では酸性洗浄剤中における濃度として硫酸第二鉄1質量%、硝酸5質量%、硫酸5質量%及びクエン酸1質量%となるように調製したものを、比較例5～8では酸性洗浄剤中における濃度として硫酸第二鉄1質量%、硝酸5質量%及び※

※硫酸5質量%となるように調製したものを、実施例10～13及び比較例5～8とともに表2に示す化成処理剤を用いることのほかは、実施例1と同様にカーエバポレータに酸洗、化成、親水化の各処理を施し、耐食性評価を行った。化成処理剤としては、ジルコニウム系(化成処理剤中Zrは0.02質量%、日本ペイント社製)、リン酸ジルコニウム系(化成処理剤中Zrは0.02質量%、日本ペイント社製)、チタン系(化成処理剤中Tiは0.02質量%、日本ペイント社製)、リン酸チタニウム系(化成処理剤中Tiは0.02質量%、日本ペイント社製)を用いた。評価結果を表2に示す。

【0049】

【表2】

	酸性洗浄剤の組成[酸性洗浄剤中濃度(質量%)]			化成処理剤	耐食性 SST240時間
	金属塩	無機酸	有機酸		
実施例10	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	クエン酸(1)	ジルコニウム系	5%
実施例11	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	クエン酸(1)	リン酸ジルコニウム系	5%
実施例12	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	クエン酸(1)	チタン系	15%
実施例13	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	クエン酸(1)	リン酸チタニウム系	15%
比較例5	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	なし	ジルコニウム系	15%
比較例6	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	なし	リン酸ジルコニウム系	15%
比較例7	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	なし	チタン系	25%
比較例8	硫酸第二鉄(1)	硝酸(5)硫酸(5)	なし	リン酸チタニウム系	25%

【0050】表2の結果から明らかなように、酸性洗浄剤に有機酸を含まない比較例5～8では、耐食性に劣っていたが、本発明の範囲内にある酸性洗浄剤を用いた実施例10～13では、何れの化成処理剤を用いた場合においても耐食性に優れており、特にジルコニウム含有化成処理剤を用いた実施例10～12で耐食性がより優れていた。

【0051】

【発明の効果】本発明の酸性洗浄剤、上記酸性洗浄剤を用いる処理方法及び上記処理方法により処理されたアル

ミニウム材又はアルミニウム合金材は、有機酸を特定範囲内の濃度で含む上述の構成からなることから、ろう材からの偏析物を十分に除去することができるので、化成皮膜が基材に強固に形成され、白錆の発生を有効に防止することができる。上記偏析物の除去は、薄いフィンが狭い間隔で保持された複雑な構造を有する熱交換器においても良好に行われるので、本発明の酸性洗浄剤、処理方法及びアルミニウム材又はアルミニウム合金材は、熱交換器に好適に用いられる。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
C 1 1 D	17/00	C 1 1 D	17/00
	17/08		17/08
C 2 3 C	22/07	C 2 3 C	22/07
	22/30		22/30
	22/36		22/36
	22/78		22/78
F 2 8 F	13/18	F 2 8 F	13/18
	19/02		19/02
	5 0 1		B 5 0 1 C

(72)発明者 山添 勝芳  
 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
 ペイント株式会社内

F ターム(参考) 4H003 BA12 DA09 DA14 EA02 EA03  
 EA04 EA05 EA07 EA12 EA17  
 EB07 EB08 FA15 FA21 FA28  
 4K026 AA09 AA25 BA01 BA04 BA05  
 BA07 BA08 BB02 BB08 CA13  
 CA19 CA23 CA26 CA28 CA29  
 CA30 CA31 CA32 CA33 CA36  
 CA37 DA03 DA06 DA13 EA08  
 4K053 PA10 PA18 QA04 QA07 RA14  
 RA15 RA16 RA17 RA18 RA19  
 RA21 RA22 RA23 RA25 RA26  
 RA28 RA29 RA45 RA46 RA47  
 SA04 SA06 TA07 TA16 TA18  
 YA02 YA03